

RESIN COMPOSITION

Patent number: JP9003211
Publication date: 1997-01-07
Inventor: ISHIDA KUNITERU; FUKUMOTO HIROSHI; TERABE ATSUKI; YAMAMOTO TAKASHI
Applicant: SAKAI CHEM IND CO LTD
Classification:
- **international:** C08J5/18; C08K3/00; C08K3/22; C08L67/02; C08L69/00; C08L101/00
- **european:**
Application number: JP19950207739 19950721
Priority number(s):

Abstract of JP9003211

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a resin composition excellent in resistance to heat discoloration and mechanical strength, and suitable for liquid crystal display reflective plates, telephone cards, coating material ingredients, by incorporating a resin with inorganic filler(s) with its base quantity at or lower than a specified level.

SOLUTION: This resin composition is obtained by incorporating a resin pref. a polycarbonate resin or polyethylene terephthalate resin with at least one kind of filler $\leq 20 \mu\text{mol/g}$ in base quantity selected from the group consisting of titanium dioxide, zinc oxide, zinc sulfide, barium sulfate, α -ferric oxide, triiron tetroxide and γ -ferric oxide.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-3211

(43) 公開日 平成9年(1997)1月7日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 5/18	CFD		C 0 8 J 5/18	CFD
C 0 8 K 3/00	K A A		C 0 8 K 3/00	K A A
	K A E		3/22	K A E
C 0 8 L 67/02	K J Q		C 0 8 L 67/02	K J Q
69/00	K K H		69/00	K K H
審査請求 未請求 請求項の数 6 F D (全 8 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平7-207739

(22) 出願日 平成7年(1995)7月21日

(31) 優先権主張番号 特願平7-117905

(32) 優先日 平7(1995)4月18日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000174541

堺化学工業株式会社

大阪府堺市戎之町西1丁1番23号

(72) 発明者 石田 邦輝

福島県いわき市泉町下川字田宿110番地

堺化学工業株式会社小名浜事業所内

(72) 発明者 福本 寛

福島県いわき市泉町下川字田宿110番地

堺化学工業株式会社小名浜事業所内

(72) 発明者 寺部 敦樹

福島県いわき市泉町下川字田宿110番地

堺化学工業株式会社小名浜事業所内

(74) 代理人 弁理士 安富 康男 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 樹脂に充分な耐熱変色性と機械的強度とを付与することができる充填材を含有する樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 塩基量が20 μ mol/g以下である無機充填材を含有する樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 塩基量が20 μ モル/g以下である無機充填材を含有することを特徴とする樹脂組成物。

【請求項2】 二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、硫酸バリウム、 α -酸化第二鉄、四三酸化鉄及び γ -酸化第二鉄よりなる群から選択された少なくとも1種からなり、塩基量が20 μ モル/g以下である充填材を含有することを特徴とする樹脂組成物。

【請求項3】 二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、硫酸バリウム、 α -酸化第二鉄、四三酸化鉄及び γ -酸化第二鉄よりなる群から選択された少なくとも1種の微粉末を、前記微粉末に対して0.2～5.0重量%の含水シリカ及び含水アルミナのうち少なくとも1種からなる水和酸化物により被覆した後、前記微粉末に対して0.1～5.0重量%の反応性ポリシロキサンにより被覆し、更に、その表面を前記微粉末に対して0.1～2.0重量%の有機けい素化合物、有機アルミニウム化合物、有機チタニウム化合物及び有機ジルコニウム化合物のうち少なくとも1種からなる有機金属化合物により被覆することにより調製された塩基量が20 μ モル/g以下である充填材を含有することを特徴とする樹脂組成物。

【請求項4】 樹脂が、ポリカーボネート樹脂であり、樹脂組成物が、液晶ディスプレイ反射板用樹脂組成物又は高速道路遮音板用樹脂組成物である請求項1、2又は3記載の樹脂組成物。

【請求項5】 樹脂が、ポリエチレンテレフタレート樹脂であり、樹脂組成物が、磁気カード用樹脂組成物である請求項1、2又は3記載の樹脂組成物。

【請求項6】 樹脂が、ポリエステル樹脂であり、樹脂組成物が、塗料成分である請求項1、2又は3記載の樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、充填材を含有する樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】一般に合成樹脂と呼ばれる各種重合体又は共重合体からなる樹脂は、種々の優れた性質を有し、自動車部品、OA機器部品、建材等として広く日常生活に活用されている。例えば、ポリカーボネート樹脂は、液晶ディスプレイ反射板等として、ポリエステル樹脂は、テレホンカード等の各種磁気カードとして使用されており、今後その利用範囲は、更に広がることが予想される。

【0003】これらの樹脂は、機械的強度、電気的特性、耐薬品性、寸法安定性等のそれぞれの特徴を生かした使用方法が考えられており、また、それらの目的に応じた各種添加剤を配合することにより、それぞれの機能を向上させる工夫がなされている。これらの添加剤のう

ち、いわゆる充填材と呼ばれるものは、顔料として当該樹脂を着色することによりその利用性を高めたり、体質顔料として当該樹脂を増量したりする目的で配合されている。

【0004】充填材を含有する樹脂を、磁気カード等のような用途に使用する場合、充填材練り込み時及び成形時に樹脂の分子量低下が進み、熱変色したり機械的強度が低下したりする問題が生じている。更に、成形物は、屋外における日光、室内の照明等に含まれている紫外線等の影響を受けるため、長時間の使用により、黄色に変色する問題が生じている。

【0005】特公昭60-3430号公報には、二酸化チタンの粒子表面をアルミニウム水和酸化物及びオルガノシリコン又はアルカノールアミンで被覆することにより、樹脂組成物の光による黄変を防止する技術が開示されている。

【0006】しかしながら、このような被覆だけでは、光による黄変に対しては一定の効果を得ることができるものの、例えば、磁気カード等のように頻度激しく酷使されるものにおいては、機械的強度の面で、期待できる効果を得ることができなかった。

【0007】特公平7-5763号公報には、一定量の亜鉛化合物を含有するアナターゼ型二酸化チタンを一定量ポリエステルに含有させることにより、光による黄変を防止するポリエステルフィルムを得る技術が開示されている。また、特公平7-5764号公報には、一定量のアルミニウム化合物及び二酸化珪素を含有するアナターゼ型二酸化チタンを一定量ポリエステルに含有させることにより、光による黄変を防止するポリエステルフィルムを得る技術が開示されている。

【0008】これらは磁気カード等に適用する白色二軸延伸ポリエステルフィルムを対象とし、その耐光性を向上させる技術であるが、機械的強度の面で、期待できる効果を得ることができなかった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】一般に、ポリカーボネート、ポリエステル等の樹脂は、充填材練り込み時及び成形時に分子量低下を起こして機械的強度を劣化させたり、変色する問題が生じていた。そこで、かかる樹脂の劣化を抑制し得る充填材を得る技術の開発が望まれていた。

【0010】上記の現状に鑑み、本発明は、充分な耐熱変色性と機械的強度とを付与することができる充填材を含有する樹脂組成物を提供することを目的とするものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、種々研究の結果、従来の充填材は固体酸塩基性を有し、特にその塩基性がポリカーボネート、ポリエステル等の樹脂の熱分解による分子量の低下を促進することを見出し、ま

た、充填材表面を処理してその塩基量を少なくすることにより樹脂の熱分解を防止し、耐熱変色性を向上し得ることを見出した。更に、塩基量を少なくすることに加えて、有機金属化合物を被覆することにより、充填材と樹脂との濡れ性が向上し、十分な機械的強度を得ることができることを見だし、これらの知見に基づいて本発明を完成した。

【0012】本発明の要旨は、塩基量が $20\mu\text{mol/g}$ 以下である無機充填材を含有する樹脂組成物にあり、また、このような樹脂組成物において、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、硫酸バリウム、 α -酸化第二鉄、四三酸化鉄及び γ -酸化第二鉄よりなる群から選択された少なくとも1種からなり、塩基量が $20\mu\text{mol/g}$ 以下である充填材を含有させるところに存する。本発明の要旨は、また、そのような樹脂組成物において、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、硫酸バリウム、 α -酸化第二鉄、四三酸化鉄及び γ -酸化第二鉄よりなる群から選択された少なくとも1種の微粉末を、前記微粉末に対して0.2～5.0重量%の含水シリカ及び含水アルミナのうち少なくとも1種からなる水和酸化物により被覆した後、前記微粉末に対して0.1～5.0重量%の反応性ポリシロキサンにより被覆して塩基量を $20\mu\text{mol/g}$ 以下に制御し、更に、その表面を前記微粉末に対して0.1～2.0重量%の有機けい素化合物、有機アルミニウム化合物、有機チタニウム化合物及び有機ジルコニウム化合物のうち少なくとも1種からなる有機金属化合物により被覆して樹脂との濡れ性を向上させた充填材を含有させるところにも存する。以下に本発明を詳述する。

【0013】本発明の樹脂組成物の対象となる樹脂としては特に限定されず、例えば、自動車部品、電気・電子部品、OA機器部品、建材、家電製品部品、スポーツ用品及びその部品等として、フィルム状、シート状、カード状その他の形状で広く用いられているもの等を挙げることができる。このようなものとしては、例えば、液晶ディスプレイ反射板、高速道路遮音板、自動車フロントグリル、ライター燃料タンク等に用いられているポリカーボネート樹脂；テレホンカード、クレジットカード、鉄道カード等の磁気カード等に用いられているポリエチレンテレフタレート樹脂；食品容器、オープンレンジグリル等に用いられているポリエチレンテレフタレート樹脂；ヘヤードライヤーノズル、コイルボビン、OA機器用冷却ファン等に用いられているポリブチレンテレフタレート樹脂；自動車キャブレター、エンジンヘッドカバー等に用いられているポリイミド樹脂；ICケース、トランジスタケース、小型モータ用ハウジング等に用いられているポリフェニレンサルファイド樹脂；自動車ドアノブ、ファスナー、自動車シートベルト部品等に用いられているポリアセタール樹脂；電気コネクタ、ICソケット、光ファイバコネクタ等に用いられている液

晶性ポリエステル樹脂等を挙げることができる。

【0014】なかでも、液晶ディスプレイ反射板、高速道路遮音板等に用いられているポリカーボネート樹脂、及び、テレホンカード、クレジットカード、鉄道カード等の磁気カード等に用いられているポリエチレンテレフタレート樹脂は、利用度の拡大とともに本発明が極めて有用に適用しうるものとして重要である。

【0015】上記樹脂としては、上に掲げたもののほか、一般的な熱可塑性樹脂等を挙げることができ、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-4-メチルペンテン-1、アイオノマー、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ABS樹脂、ポリスチレン、AS樹脂、メタクリル樹脂、ポリビニルアルコール、セルロース系樹脂、熱可塑性エラストマー等を挙げることができる。また、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、ポリウレタン樹脂、シリコン樹脂等の熱硬化性樹脂；ポリアミド樹脂、変性ポリフェニレンエーテル樹脂、熱可塑性ポリエステル樹脂、ポリテトラフルオロエチレン樹脂、ふっ素樹脂、ポリスルホン、非晶ポリアリレート、ポリエーテルイミド、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルケトン、ポリアミドイミド、ポリアリルエーテルニトリル、ポリベンゾイミダゾール、ポリマーアロイ等のエンジニアリングプラスチック等も、本発明に係る樹脂として挙げることができる。

【0016】本発明の充填材は、上記樹脂以外にも、塗料、インキ等の分野においても使用することができ、例えば、ポリエステルイソシアネート、ポリエステルエポキシ等の粉体塗料；シリコン変性ポリエステル等の耐熱塗料等の用途にも好適に使用することができる。

【0017】本発明に係る充填材は、塩基量が $20\mu\text{mol/g}$ 以下である無機充填材である。上記無機充填材としては特に限定されないが、なかでも、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、硫酸バリウム、 α -酸化第二鉄、四三酸化鉄、 γ -酸化第二鉄等が好ましく、本発明においては、これらのうちの1種を使用してもよく、また、2種以上を併用することもできる。上記二酸化チタンとしては特に限定されず、その結晶型がルチル型であっても、アナターゼ型であってもよい。また、硫酸法で製造されたものであっても、塩素法その他の方法により製造されたものであってもよい。

【0018】上記酸化亜鉛としては特に限定されず、例えば、フランス法によって製造されたものであっても、アメリカ法によって製造されたものであっても、湿式法によって製造されたものであってもよい。

【0019】上記硫化亜鉛としては特に限定されず、例えば、硫酸亜鉛水溶液と硫化ナトリウム水溶液の反応によって製造されたもの等を挙げることができる。

【0020】上記硫酸バリウムとしては特に限定されず、例えば、芒硝法によって製造されたものであつて

も、硫酸法によって製造されたものであってもよい。

【0021】上記 α -酸化第二鉄としては特に限定されず、例えば、水酸化第二鉄をオートクレーブにて水熱処理することにより合成したものであってもよく、針状ゲーサイトを焼成したものであってもよく、また、硫酸鉄を焼成して作られたべんがらであってもよい。

【0022】上記四三酸化鉄としては特に限定されず、例えば、上述した α -酸化第二鉄を還元して得られるものであってもよく、また、湿式にて水酸化第一鉄を酸化して合成されたものであってもよい。

【0023】上記 γ -酸化第二鉄としては特に限定されず、例えば、上述した四三酸化鉄を徐々に酸化して製造されたもの等を挙げることができる。本発明の充填材としては、上記の二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、硫酸バリウム、 α -酸化第二鉄、四三酸化鉄及び γ -酸化第二鉄のうちの1種を用いるか、又は、2種以上を併用する。

【0024】本発明においては、上記充填材の塩基量は、 $20\mu\text{mol/g}$ 以下のものとする。塩基量が、 $20\mu\text{mol/g}$ を超えると、本発明に係る特有の効果である耐熱変色性及び機械的強度を得ることができない。本発明に係る上記塩基量は、以下のようにして測定することができる。

【0025】対象となる充填材に希硝酸を過剰量加え、消費残量を定量することによる逆滴定法による。例えば、まず、 50ml の共栓付三角フラスコに対象充填材 1.0g を精秤して入れ、その後 110°C で2時間乾燥する。0.003規定の吸着試薬（硝酸）のメタノール溶液 30ml を添加した後、超音波分散を1時間施し、冷蔵庫中で一夜静置する。その後、 $0\sim 10^\circ\text{C}$ にて、 5000rpm で30分の遠心分離機にかけて沈降させ、上澄をサンプリングした後、室温になるまで放置する。この試料 10ml をメタノール 50ml で希釈し、電位差滴定装置にて塩基量を測定する。滴定試薬として、カリウムメトキシド（0.003規定のメタノール溶液）を用い、消費された希硝酸の量を測定することにより、塩基量を算出する。

【0026】本発明の上記充填材は、水和酸化物、反応性ポリシロキサン及び有機金属化合物により被覆して調製することができるものであり、下記の如き処理を行うことにより塩基量を $20\mu\text{mol/g}$ 以下にすることができる。すなわち、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、硫酸バリウム、 α -酸化第二鉄、四三酸化鉄及び γ -酸化第二鉄よりなる群から選択された少なくとも1種の微粉末を、上記微粉末に対して0.2～5.0重量%の含水シリカ及び含水アルミナのうち少なくとも1種からなる水和酸化物により被覆した後、上記微粉末に対して0.1～5.0重量%の反応性ポリシロキサンで被覆し、更に、その表面を、上記微粉末に対して0.1～2.0重量%の有機けい素化合物、有機アルミニウム化

合物、有機チタニウム化合物及び有機ジルコニウム化合物のうち少なくとも1種からなる有機金属化合物により被覆することにより達成される。

【0027】充填材の塩基量と耐熱変色性及び機械的強度との関係を見出したのは、本発明が最初であり、特に、反応性ポリシロキサンによる被覆により著しく塩基量を減少させることができることは、従来の知見からは得ることができなかったものである。本発明の樹脂組成物は、充填材表面の塩基量が $20\mu\text{mol/g}$ 以下に抑制されており、かつ、上記有機金属化合物の被覆により、充填剤と樹脂との濡れ性が向上しているため、樹脂の機械的強度の劣化と熱変色現象を極めて効果的に抑制することができる。

【0028】以下、本発明の充填材を得るための上記処理の詳細を説明する。上記含水シリカ及び含水アルミナとしては特に限定されず、例えば、通常のけい素の水和酸化物等及び通常のアルミニウムの水和酸化物等を挙げることができる。これらにより、上記充填材の微粉末の表面を被覆することができる。上記被覆は、通常の方法により行うことができ、例えば、上記充填材微粉末の水性スラリー中にアルミニウムの水溶性化合物を添加した後、中和してアルミニウムの水和酸化物を微粉末表面上に沈殿させ、その後濾過、乾燥することにより、容易に行うことができる。

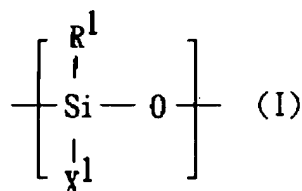
【0029】上記含水シリカ及び含水アルミナのうち少なくとも1種からなる水和酸化物の量は、上記微粉末の量に対して0.2～5.0重量%である。0.2重量%未満であると、十分な耐光性や機械的強度を得ることができず、5.0重量%を超えると、経済的に不利であるばかりか分散性が低下する。好ましくは、0.5～2.0重量%である。

【0030】本発明においては、上記充填材の表面に、上記水和酸化物による被覆を形成させた後、上記微粉末に対して0.1～5.0重量%の反応性ポリシロキサンを被覆する。0.1重量%未満であると、十分な耐熱変色性や機械的強度を得ることができず、5.0重量%を超えると、経済的に不利であるばかりか分散性の低下等の悪影響を及ぼすことになる。好ましくは、0.1～2.0重量%である。上記被覆は、通常の方法により行うことができ、例えば、上記水和酸化物による被覆を形成させた後に、反応性ポリシロキサンを添加してジェットミル等により粉碎することにより処理することができる。

【0031】本発明において、上記反応性ポリシロキサンとは、下記式（I）又は（II）で表される構成単位によって構成されるシロキサン重合体である。

【0032】

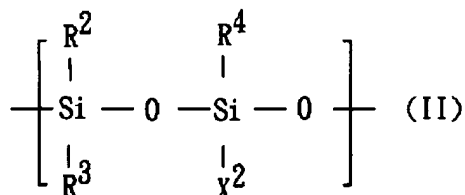
【化1】



【0033】式中、 R^1 は、炭素数1～5のアルキル基を表す。 X^1 は、反応性官能基であって、水素、ヒドロキシル基又は炭素数1～5のアルコキシル基を表す。

【0034】

【化2】

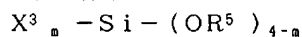


【0035】式中、 R^2 、 R^3 、 R^4 は、同一又は異なって、炭素数1～5のアルキル基を表す。 X^2 は、反応性官能基であって、水素、ヒドロキシル基又は炭素数1～5のアルコキシル基を表す。このような反応性ポリシロキサンとしては、例えば、ハイドロジェンメチルポリシロキサン、メチルメトキシポリシロキサン等を挙げることができ、具体的には、ハイドロジェンメチルポリシロキサンとしては、例えば、信越シリコン社製KF-99、東芝シリコン社製TSF-483、東芝シリコン社製TSF-484等を挙げることができ、メチルメトキシポリシロキサンとしては、例えば、信越シリコン社製AFP-1等を挙げることができる。

【0036】本発明においては、このようにして被覆した上記充填材の表面に、更に、上記微粉末に対して0.1～2.0重量%の有機けい素化合物、有機アルミニウム化合物、有機チタニウム化合物及び有機ジルコニウム化合物のうち少なくとも1種からなる有機金属化合物による被覆を形成させる。0.1重量%未満であると、機械的強度を得ることができず、2.0重量%を超えると、経済的に不利であるばかりか分散性の低下、耐熱変色性の低下等の悪影響を及ぼすこととなる。好ましくは、0.1～1.0重量%である。上記被覆は、通常の方法により行うことができ、例えば、このようにして被覆した上記充填材粉末に、有機金属化合物を添加して高速攪拌混合することにより処理することができる。

【0037】上記有機けい素化合物としては、以下に示す(1)～(5)の5種類のもの等を挙げることができる。

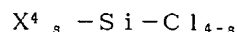
(1) 官能基 X^3 と加水分解性アルコキシル基とを有し、一般式



で表されるアルコキシシラン又はシランカップリング剤。式中、 R^5 は、炭素数1～5のアルキル基を表す。

X^3 は、水素、炭素数1～30のアルキル基、ビニル基、エポキシ基、メタクリロキシ基、アミノ基、クロロプロピル基及びメルカプト基からなる群から選択された少なくとも1種を表す。 m は、1～3の整数を表す。

(2) 官能基 X^4 とクロロ基とを有し、一般式



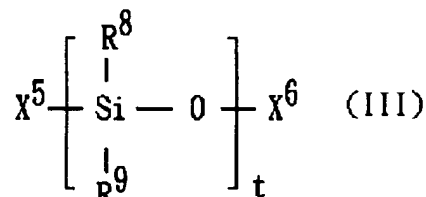
で表されるクロロシラン。式中、 X^4 は、水素、炭素数1～30のアルキル基、ビニル基、エポキシ基、メタクリロキシ基、アミノ基、クロロプロピル基及びメルカプト基からなる群から選択された少なくとも1種を表す。 s は、1～3の整数を表す。

(3) ---N---Si--- 基を有するシラザン化合物又はシリル化剤。

(4) 下記一般式(III)で表される両末端反応性シロキサン重合体、又は、下記一般式(IV)で表される片末端反応性シロキサン重合体。

【0038】

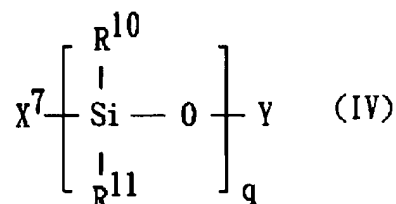
【化3】



【0039】式中、 R^8 、 R^9 は、同一又は異なって、炭素数1～5のアルキル基を表す。 X^5 、 X^6 は、同一若しくは異なって、アミノ基、メルカプト基、メタクリロキシ基又はエポキシ基を表す。 t は、2～1000の整数を表す。

【0040】

【化4】

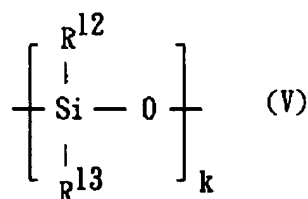


【0041】式中、 R^{10} 、 R^{11} は、同一又は異なって、炭素数1～5のアルキル基を表す。 X^7 は、アミノ基、メルカプト基、メタクリル基又はエポキシ基を表す。 Y は、炭素数1～5のアルキル基を表す。 q は、2～1000の整数を表す。

(5) 下記一般式(V)で表される主鎖にポリシロキサン結合を有するシリコンオイル、又は、上記シリコンオイルの側鎖にアルキル基及びフェニル基以外の有機官能基が導入された変性シリコンオイル。

【0042】

【化5】



【0043】式中、 R^{12} 、 R^{13} は、同一又は異なって、炭素数1～5のアルキル基及びフェニル基からなる群から選択された少なくとも1種を表す。 k は、2～100の整数を表す。

【0044】このような有機けい素化合物の具体例としては、例えば、ジフェニルジメトキシシラン（信越シリコン社製、KBM202、東芝シリコン社製、TSL8172）、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（信越シリコン社製、KBM403、東芝シリコン社製、TSL8350）、 γ -メタクリロキシプロピルメトキシシラン（信越シリコン社製、KBM503、東芝シリコン社製、TSL8370）、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン（信越シリコン社製、KBM903、東芝シリコン社製、TSL8311）、ジメチルポリシロキサン（信越シリコン社製、KF96、東芝シリコン社製、TSF451）、メチルフェニルポリシロキサン（信越シリコン社製、KF54、東芝シリコン社製、TSF431）等を挙げることができる。

【0045】上記有機アルミニウム化合物としては、その化学構造中にアシル基及びアルコキシ基のうち少なくとも1種を有するアルミニウムアシレート、アルミニウムキレート、アルミニウムカップリング剤等を挙げることができる。このような有機アルミニウム化合物の具体例としては、例えば、アセトアルコキシアルミニウムジイソプロピレート（味の素社製、AL-M）、アルミニウムビスエチルアセトアセテートモノアセチルアセトネート（川研ファインケミカル社製、アルミキレートD）等を挙げることができる。

【0046】上記有機チタニウム化合物としては、その化学構造中にアシル基及びアルコキシ基のうち少なくとも1種を有するチタニウムアシレート、チタニウムキレート、チタネートカップリング剤等を挙げることができる。更に、イオウを含有する有機イオウ系官能基又はりんを含有する有機りん系官能基をその化学構造中に有するチタネートカップリング剤等をも挙げることができる。このような有機チタニウム化合物の具体例としては、例えば、テトラオクチルビス（ジトリデシルホスファイト）チタネート（味の素社製、KR46B）、ビス（ジオクチルパイロホスフェート）オキシアセテートチタネート（味の素社製、KR138S）、イソプロピルトリクミルフェニルチタネート（味の素社製、KR34S）等を挙げることができる。

【0047】上記有機ジルコニウム化合物としては、そ

の化学構造中にアシル基及びアルコキシ基のうち少なくとも1種を有するジルコニウムアシレート、ジルコニウムキレート、ジルコニウムカップリング剤等を挙げることができる。このような有機ジルコニウム化合物の具体例としては、例えば、ジルコニウムアセチルアセトネートビスエチルアセトアセテート（松本油脂製薬社製、ZC-570）、ジルコニウムビスアセチルアセトネート（松本油脂製薬社製、ZC-550）等を挙げることができる。

【0048】

【実施例】以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

実施例1

水和酸化物の生成

アナターゼ型二酸化チタンを攪拌分散して得られたスラリー（300g/L TiO_2 ）100Lを、70℃に昇温し、その中にアルミン酸ナトリウムを、 Al_2O_3 として240g添加した。その後、硫酸を添加してpHを7に調整することにより、含水アルミナ被覆処理を行った。1時間熟成させた後、濾過し、水洗した後、乾燥した。

【0049】反応性ポリシロキサンの処理

上記で得た粉末20kgに、ハイドロジェンメチルポリシロキサン100gを添加混合し、ジェットミルに供給して粉碎した。

有機金属化合物の処理

ハイドロジェンメチルポリシロキサンを添加して被覆処理を行った粉末10kgに γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランを50g添加した上で、ヘンシェルミキサーにより高速攪拌混合し、被覆処理を行った。

樹脂との練合

上記で得た粉末15重量部、ポリカーボネート（日本ジーイープラスチック社製、レキサン101）100重量部を射出成形機にかけ、成形して、アイゾット強度試験用片を作成した。

【0050】比較例1

ハイドロジェンメチルポリシロキサン処理及び有機金属化合物処理をしなかったこと以外は、実施例1と同様にしてアイゾット強度試験用片を得た。

比較例2

有機金属化合物処理をしなかったこと以外は、実施例1と同様にしてアイゾット強度試験用片を得た。

比較例3

ハイドロジェンメチルポリシロキサンを添加しなかったこと以外は、実施例1と同様にしてアイゾット強度試験用片を得た。

【0051】実施例2

水和酸化物の生成

アナターゼ型二酸化チタンを攪拌分散して得られたスラ

リー(300g/LTiO₂)100Lを、70℃に昇温し、その中にケイ酸ナトリウムを、SiO₂として150g添加した。その後、硫酸を添加してpHを7に調整することにより、含水シリカ被覆処理を行った。引き続き、アルミン酸ナトリウムを、Al₂O₃として450g添加した。その後、硫酸を添加して再度pHを7に調整することにより、含水アルミナ被覆処理を行った。1時間熱成させた後、濾過し、水洗した後、乾燥した。

【0052】反応性ポリシロキサン処理

上記で得られた粉末20kgにハイドロジェンメチルポリシロキサン100gを添加混合し、ジェットミルに供給して粉碎した。

有機金属化合物の処理

ハイドロジェンメチルポリシロキサンを添加し、被覆処理を行った粉末10kgに、ジルコニウムアセチルアセトネートビスエチルアセトアセテートを50gを添加し、ヘンシェルミキサーにより高速攪拌混合し、被覆処理を行った。

樹脂との練合

上記で得た粉末15重量部、ポリカーボネート(日本ジーイープラスチック社製、レキサン101)100重量部を射出成形機にかけ、成形して、アイゾット強度試験用片を作成した。

【0053】比較例4

ハイドロジェンメチルポリシロキサン処理及び有機金属化合物処理をしなかったこと以外は、実施例2と同様にしてアイゾット強度試験用片を得た。

比較例5

有機金属化合物処理をしなかったこと以外は、実施例2と同様にしてアイゾット強度試験用片を得た。

比較例6

ハイドロジェンメチルポリシロキサンを添加しなかったこと以外は、実施例2と同様にしてアイゾット強度試験用片を得た。

【0054】上記各実施例及び比較例の充填材、アイゾ

ット強度試験用片について、下記の方法で評価した。

塩基量測定方法

対象となる充填材に希硝酸を過剰量加え、消費残量を定量することによる逆滴定法によった。まず、50mlの共栓付三角フラスコに対象充填材1.0gを精秤して入れ、その後110℃で2時間乾燥した。0.003規定の吸着試薬(硝酸)のメタノール溶液30mlを添加した後、超音波分散を1時間施し、冷蔵庫中で一夜静置した。その後、0～-10℃にて、5000rpmで30分の遠心分離機にかけて沈降させ、上澄をサンプリングした後、室温になるまで放置した。この試料10mlをメタノール50mlで希釈し、電位差滴定装置にて塩基量を測定した。滴定試薬として、カリウムメトキシド(0.003規定のメタノール溶液)を用い、消費された希硝酸の量を測定することにより、塩基量を算出した。

【0055】アイゾット強度試験方法

JIS K 6719に準拠して行った。試験機は、アイゾット・インパクト・テスター JIS K 7110(東洋精機社製)を用い、秤量2.75J、ハンマー持ち上げ角度150°であった。

耐熱変色性試験方法

アイゾット強度試験用片を目視により評価した。変色のないものを○とし、やや変色のあるものを×とし、変色の激しいものを××として評価した。これらの結果を表1に示した。また、上記各実施例、比較例で得られた充填材における各被覆化合物の含有割合を、二酸化チタンに対する重量%として、併せて表1に示した。表1中、%は、重量%である。表1中、HDMPは、ハイドロジェンメチルポリシロキサンを表す。GPMSは、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランを表す。ZABAは、ジルコニウムアセチルアセトネートビスエチルアセトアセテートを表す。

【0056】

【表1】

	水和酸化物		ポリシロキサン	有機金属化合物			塩基量 μモル/g	耐熱 変色性	アイゾット強度 (Kgf/cm)
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	HDMP	GPMS	ZABA				
実施例1	0.8%	—	0.5%	0.5%	—	8	○	53	
比較例1	0.8%	—	—	—	—	27	×	4	
比較例2	0.8%	—	0.5%	—	—	11	○	16	
比較例3	0.8%	—	—	0.5%	—	24	×	10	
実施例2	1.5%	0.5%	0.5%	—	0.5%	12	○	45	
比較例4	1.5%	0.5%	—	—	—	39	×	2	
比較例5	1.5%	0.5%	0.5%	—	—	14	○	16	
比較例6	1.5%	0.5%	—	—	0.5%	27	×	11	

【0057】表1から以下の事実が明らかであった。水和酸化物のみで処理した比較例1、比較例4の試料は、

塩基量が著しく高く、激しく熱変色し、アイゾット強度が非常に劣っていた。水和酸化物及び有機金属化合物処

理した比較例3、比較例6の試料は、塩基量が高く、樹脂劣化が進んで、耐熱変色性及びアイゾット強度が劣っていた。水和酸化物で処理した後、反応性ポリシロキサン処理した比較例2、比較例5の試料は、塩基量が非処理の場合に比べて約4割以下に低く抑えられ、耐熱変色性が向上したが、アイゾット強度は不十分であった。水和酸化物及び反応性ポリシロキサン処理した上に、有機金属化合物で処理した実施例1、実施例2の試料は、塩

基量が低く抑えられ、耐熱変色性が向上するとともに、アイゾット強度が非常に優れていた。

【0058】

【発明の効果】本発明は上述の構成よりなるので、充分の耐熱変色性と機械的強度とをともに有する樹脂組成物を得ることができ、特に液晶ディスプレイ反射板及びテレホンカード等の磁気カードや塗料成分等への使用に好適である。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶
C 0 8 L 101/00

識別記号 庁内整理番号

F I
C 0 8 L 101/00

技術表示箇所

(72)発明者 山本 高志
福島県いわき市泉町下川字田宿110番地
堺化学工業株式会社小名浜事業所内